

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001000

International filing date: 26 January 2005 (26.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024154
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

31. 1. 2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 1月30日
Date of Application:

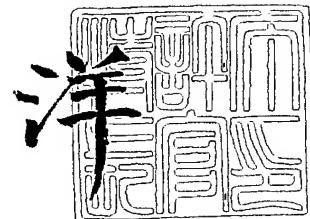
出願番号 特願2004-024154
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2004-024154]

出願人 新日鐵化学株式会社
Applicant(s):

2005年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SAP446
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F112/34
C08F212/34
C08F 2/06

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畠区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】 川辺 正直
【特許出願人】
【識別番号】 000006644
【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100082739
【弁理士】
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫
【選任した代理人】
【識別番号】 100087343
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 智廣
【選任した代理人】
【識別番号】 100088203
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐野 英一
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011970
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9720598
【包括委任状番号】 9712315

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式（1）

【化1】



(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R²はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシリル基又はアシルオキシリル基を示し、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数のR¹及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい)で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物(a)を20～100モル%含有してなる単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

【請求項 2】

4級アンモニウム塩が、テトラアルキルアンモニウムハライドであることを特徴とする請求項1に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

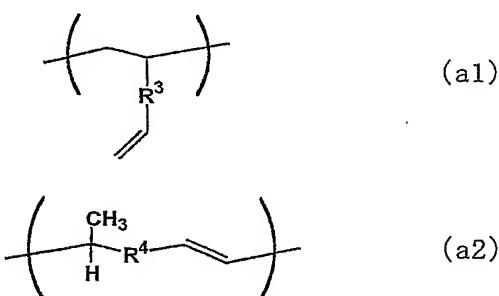
【請求項 3】

ルイス酸触媒がルイス酸性を有するハロゲン化金属であることを特徴とする請求項1に記載の可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法。

【請求項 4】

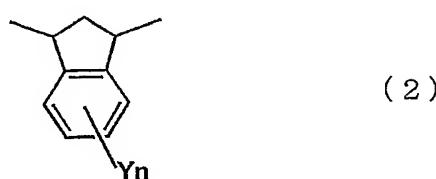
可溶性多官能ビニル芳香族重合体が、下記式(a1)及び(a2)

【化2】



(式中、R³及びR⁴は、独立に炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のモル分率が次式、(a1)／[(a1)+(a2)]≥0.5を満足し、かつ、その主鎖骨格中に下記一般式(2)

【化3】



(但し、Yは飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基又はベンゼン環に縮合した芳香族環若しくは置換芳香族環を示し、nは0~4の整数である。)で表されるインダン構造単位を0~20モル%有し、更に、可溶性多官能ビニル芳香族重合体の数平均分子量Mnが300~100000であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比で表される分子量分布(Mw/Mn)が10.0以下であり、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶である請求項1~3のいずれかに記載の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法。

【請求項5】

4級アンモニウム塩、ルイス酸触媒及び一般式(1)で表される開始剤を、開始剤1モルに対し、ルイス酸触媒を0.001~100モル、4級アンモニウム塩を0.001~10モルの範囲で使用し、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で重合させる請求項1~4のいずれかに記載の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性及び加工性が改善された可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

反応活性のある不飽和結合を有する单量体の多くは、不飽和結合が開裂して、連鎖反応を起こす触媒と適切な反応条件を選択することにより多量体を生成することができる。一般に不飽和結合を有する单量体の種類は極めて多岐にわたることから、得られる樹脂の種類の豊富さも著しい。しかし、一般に高分子化合物と称する分子量10,000以上の高分子量体を得ることができる单量体の種類は比較的少ない。例えば、エチレン、置換エチレン、プロピレン、置換プロピレン、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ノルボルネン、各種アクリルエステル、ブタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、イソプレン、マレイン酸無水物、マレイミド、フマル酸エステル、アリル化合物等を代表的な单量体として挙げることができる。これらの单量体を単独で又はこれらを共重合させることにより多種多様な樹脂が合成されている。

【0003】

これらの樹脂の用途は主に、比較的安価な民生機器の分野に限られており、電子基板関連等のハイテク分野への適用は殆どない。その理由としては、耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性或いは加工性が同時に達成できていないことが挙げられる。

【0004】

【特許文献1】特開平2-170806号公報

【特許文献2】特開2000-128908号公報

【特許文献3】特表2001-512752号公報

【特許文献4】米国特許第5767211号明細書

【特許文献5】特開2002-194025号公報

【非特許文献1】Makromol. Chem., 1978年, 179巻, 2069~2073頁

【非特許文献2】Makromol. Chem., 1988年, 189巻, 723~731頁

【非特許文献3】Macromolecules, 1980年, 13巻, 1350~1354頁

【非特許文献4】Macromolecules, 1982年, 15巻, 1221~1225頁

【0005】

この様なビニル系ポリマーの欠点を解決する方法として、ジビニル芳香族化合物及びトリビニル芳香族化合物といった多官能ビニル芳香族化合物を極少量、上記のビニル系单量体に添加することにより強度等の樹脂特性の改良が行われている。例えば、特許文献1には、多官能ビニル芳香族化合物とスチレン系单量体を熱や開始剤で共重合させ、広い分子量分布を有するスチレン系重合体を得ることと、この重合体が高い衝撃強度を示すことが開示されている。しかし、ここに開示されている技術に従って重合転化率を高めると、多官能ビニル芳香族化合物による架橋反応が急速に起こるので、芳香族多官能ビニル化合物の多い場合には、樹脂のゲル化が生じ、加工性と外観が著しく損なわれる。従って、従来行われてきた芳香族多官能ビニル化合物による樹脂の改質は多官能ビニル芳香族化合物の添加量が50~250 ppmと低く抑えられてしまうために、多官能ビニル芳香族化合物による改質効果がハイテク分野への応用には十分なものではないという欠点があった。

【0006】

更に、特許文献2には多官能ビニル芳香族重合体に多官能連鎖移動剤を併用した分岐度が制御されたスチレン系重合体及びその製造方法が開示されているが、多官能ビニル芳香族重合体のスチレン系单量体に対する添加量は1~700 ppmでしかなかった。また、多官能ビニル芳香族化合物を多量に配合して重合させることによって得られる重合体は通常高度に架橋構造が発達し、加工性のない不溶・不融のゲル状重合体となることが多い。

【0007】

一方、高度に枝分かれ（分岐）した重合鎖からなる多分岐ポリマーは分子鎖の絡み合いが少なく、同程度の分子量の線状ポリマーと比較して粘度が低く、かつ、分岐へ反応性基を多数導入できるなど、高機能材料として注目をされてきている。特許文献3には単官能ビニル単量体50～99.9重量部と多官能ビニル芳香族化合物0.1～50重量部をラジカル重合開始剤の存在下、250～400℃で重合を行う多分岐重合体の製造方法が開示されている。しかしながら、この実施例に開示されている結果を見ると、重合時に架橋反応が起き易いために、多官能ビニル芳香族化合物の添加量を6～25%使用した場合に得られた重合体の分子量分布は60以上と極めて大きな値を示している。従って、ここに開示されている技術では多官能ビニル化合物の添加量を大きくすることができないために、多官能ビニル芳香族化合物による改質効果がハイテク分野への応用には十分なものとはいえない。

【0008】

更に、特許文献4には2～3官能ビニル化合物をアゾ系ラジカル重合開始剤及びコバルト系連鎖移動触媒の存在下に重合を行い架橋構造のない多分岐重合体を合成する製造方法が開示されている。しかしながら、この重合方法では分岐構造を生成させるのに、 β -水素脱離を促進させる連鎖移動触媒を使用しているために、生成した重合体中の分岐構造の近傍に2重結合を持つ構造を有することになる。このため、生成した重合体の耐熱性を高めるための熱硬化操作を行っても、重合体の反応性が低いために耐熱性の改善効果が小さく、先端技術分野での応用には向かないという欠点があった。更に、この製造方法では連鎖移動反応は専らコバルト系連鎖移動触媒の連鎖移動能に頼っているために、多量の連鎖移動触媒を重合系中に添加する必要があり、そのため重合速度が著しく遅くなる、更に、重合体を回収する際に触媒の除去が困難になるなどの実用化する上での問題点があった。

【0009】

非特許文献1にはジーisoo-プロピルアミンとブチルリチウムを触媒としてジビニルベンゼンをアニオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼン重合体が得られることが開示されている。また、非特許文献2にはリチウムジーisoo-プロピルアミドを触媒としてジビニルベンゼンとスチレンをアニオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼンースチレン共重合体が得られることが開示されている。しかしながら、これらの非特許文献に開示されているアニオン重合法では、重合時のビニル基の選択性が十分でないためにゲル化が起こりやすく、モノマー濃度を高くすることができない、重合温度を0℃より高くすることができないといった問題点だけではなく、重合系の僅かな不純物も重合を進行させる上で問題となり、例えば水については、完全にゼロの状態でないと重合が進行しないというように、製造時の溶媒及び单量体の精製が困難であるという欠点やモノマー濃度が上げられないことに起因した重合反応の効率が低いという工業的実施の上での問題点があった。

【0010】

上記アニオン重合法に対して、カチオン重合法では、重合に及ぼす不純物の影響が少なく、重合開始剤1モル当り、0.04～0.06モル程度の水分が混入していても問題ないことが一般的に知られている（例えば、Macromolecules, 第17巻, 265頁, 1984年）。従って、カチオン重合法によって、芳香族ジビニル化合物を有するポリマーを製造することができれば、单量体及び溶剤に関する高度な精製操作を要せずに、目的のポリマーを合成することが可能となることが期待される。従来、非特許文献3及び非特許文献4には過塩素酸アセチルを触媒としてジビニルベンゼンをカチオン重合させることによって、溶剤可溶性のジビニルベンゼン重合体が得られることが開示されている。しかしながら、これらの非特許文献に開示されている製造方法によって得られるジビニルベンゼン重合体は炭素-炭素2重結合が専ら内部オレフィンの形で含有しているため、炭素-炭素2重結合の反応性に乏しく、熱硬化の際、硬化反応が十分に進行しないために、耐熱性が低く、ハイテク分野に使用される材料としては特性が十分ではないという欠点があった。更に、これらの非特許文献に開示されている製造方法によって得られるジビニルベンゼン重合体

は分子量分布が広いために、成形加工の際、樹脂の流動性が乏しく、成形加工が困難となるといった欠点も有していた。

従って、これらの上記の従来技術からは、上記の従来技術の種々の問題点を解決し、ジビニル芳香族化合物を用いて、ペンドント位にビニル基を持ち、分子量分布が制御された可溶性多官能ビニル芳香族重合体を単量体及び溶剤に関する高度な精製操作を要せず、高効率に製造することは想像だにし得なかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、分子量分布が制御された可溶性多官能ビニル芳香族重合体の高効率な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R²はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基又はアシリルオキシル基を示し、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数のR¹及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい)で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物(a)を20～100モル%含有してなる単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させることを特徴とする制御された分子量分布を有する可溶性多官能ビニル芳香族重合体の製造方法である。ここで、4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウムハライドが、ルイス酸触媒としては、ルイス酸性を有するハロゲン化金属が好ましく例示される。

【0013】

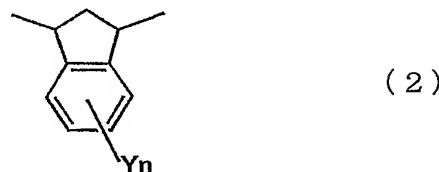
本発明で製造される可溶性多官能ビニル芳香族重合体は、下記式(a1)及び(a2)

【化2】



(式中、R³及びR⁴は、独立に炭素数6～30の芳香族炭化水素基を示す。)で表されるジビニル芳香族化合物(a)由来のビニル基を含有する構造単位のモル分率が次式、(a1)/[(a1)+(a2)]≥0.5を満足し、かつ、その主鎖骨格中に下記一般式(2)

【化3】



(但し、Yは飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基又はベンゼン環に縮合した芳香族環若しくは置換芳香族環を示し、nは0~4の整数である。)で表されるインダン構造単位を0~20モル%有し、更に、可溶性多官能ビニル芳香族重合体の数平均分子量Mnが300~100000であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比で表される分子量分布(Mw/Mn)が10.0以下であり、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン又はクロロホルムに可溶であることが好ましい。

また、本発明の製造方法で使用する4級アンモニウム塩、ルイス酸触媒及び一般式(1)で表される開始剤の使用量を、開始剤1モルに対し、ルイス酸触媒を0.001~100モル、4級アンモニウム塩を0.001~10モルの範囲とし、可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で重合させることも有利である。

【0014】

以下、本発明の製造方法について詳しく説明する。

本発明の可溶性多官能芳香族ビニル重合体の製造方法では、4級アンモニウム塩、ルイス酸触媒及び開始剤を存在させて、ジビニル芳香族化合物を20~100モル%含む単量体成分を20~120°Cの温度で重合させる。

【0015】

本発明で用いられる4級アンモニウム塩は、ルイス酸触媒及び開始剤と共に重合系に添加され、その役割はカチオン重合における生長末端の安定化にある。4級アンモニウム塩が添加されないと、重合は速やかに進行するが、得られるポリマーの分子量分布は広く、分子量分布の制御を行うことができない。4級アンモニウム塩としては、テトラアルキルアンモニウムハライドが好ましく用いられ、ここでハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが好ましく、アルキルとしては、炭素数1~12のアルキルが好ましい。なお、テトラアルキルのアルキル基の全てが同じである必要はない。好ましいテトラアルキルアンモニウムハライドの具体例としては、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド及びテトラブチルアンモニウムアイオダイドが挙げられる。

【0016】

本発明で用いられるルイス酸触媒としては、ルイス酸性を示すハロゲン化金属又はその錯体が好ましいものとして挙げられる。ハロゲン化金属としては、B、Al、Ga、In、Ta、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ti、W、Zn、Fe及びV等の2~6価の金属のハロゲン化物が挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Br及びIが挙げられる。具体例を示すと、臭化ホウ素(III)、塩化ホウ素(III)、臭化アルミニウム(III)、フッ化アルミニウム(III)、塩化アルミニウム(III)、ヨウ化アルミニウム(III)、臭化ガリウム(III)、塩化ガリウム(III)、臭化インジウム(III)、塩化インジウム(III)、フッ化インジウム(III)、ヨウ化インジウム(III)、臭化タリウム(III)、フッ化タリウム(III)、臭化ケイ素(IV)、塩化ケイ素(IV)、フッ化ケイ素(IV)、ヨウ化ケイ素(IV)、臭化ゲルマニウム(IV)、塩化ゲルマニウム(IV)、ヨウ化ゲルマニウム(IV)、臭化スズ(IV)、塩化スズ(IV)、フッ化スズ(IV)、ヨウ化スズ(IV)、フッ化鉛(IV)、臭化アンチモン(III)、塩化アンチモン(III)、塩化アンチモン(V)、フッ化アンチモン(III)、フッ化アンチモン(V)、ヨウ化アンチモン(III)、臭化ビスマス(III)、塩化ビスマス(III)、フッ化ビスマス(III)、ヨウ化ビスマス(III)、塩化チタン(IV)、臭化

チタン(IV)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 、塩化タングステン(VI)、塩化バナジウム(V)、塩化鉄(III)、臭化亜鉛(II)等の金属ハロゲン化物； Et_2AlCl_1 、 EtAlCl_2 等の有機金属ハロゲン化物などを挙げることができる。上記の触媒は、特に制限されるものではなく、単独又は2種以上を組合せて用いることができる。上記の触媒の内で臭化ホウ素(III)、塩化ホウ素(III)、塩化スズ(IV)、臭化スズ(IV)、塩化スズ(IV)、フッ化スズ(IV)、ヨウ化スズ(IV)、塩化アンチモン(V)、が分岐構造の制御、及び重合活性の点で好ましい。より好ましくは塩化ホウ素(III)、塩化スズ(IV)であり、特に好ましくは塩化スズ(IV)である。

【0017】

本発明で使用される開始剤としては、上記一般式(1)で示される化合物が使用される。一般式(1)において、 R^1 は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示すが、1価の炭化水素基としては、アルキル基が好ましく例示される。 R^2 はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示すが、芳香族炭化水素基としては、1～3価の単環の芳香族炭化水素基が好ましく例示される。 Z はハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基又はアシルオキシル基を示すが、塩素等のハロゲン原子が好ましく例示される。pは1～6の整数を示すが、1～3が好ましい。なお、一分子中に、複数の R^1 及び Z がある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい。

【0018】

本発明で使用される開始剤の例としては、(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、1,4-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$1,4-C_1(C_2H_5)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$1,3-C_1(C_2H_5)_2CC_6H_4C(CH_3)_2Cl$]、1,3,5-トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$1,3,5-(C_1C(C_2H_5)_2)_3C_6H_3$]、1,3-ビス(1-クロル-1-メチルエチル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン [$1,3-(C(C_2H_5)_2C_1)_2-5-(C(C_2H_5)_3)C_6H_3$]、1-クロロエチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン、n-ブチルブロマイド、n-ブロピルブロマイド、tert-ブチルブロマイド、sec-ブチルブロマイド等の化合物が挙げられる。

これらの中では、反応性と入手性の点で、1-クロロエチルベンゼン、1-ブロモエチルベンゼン及びビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼンが特に好ましい。

【0019】

ルイス酸触媒の使用量は、通常一般式(1)で表される開始剤に対して0.001～1.00倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は0.003～5.0倍モルの範囲である。特に好ましくは0.01～1.0倍モルである。ルイス酸触媒の使用量が一般式(1)で表される開始剤に対して0.001倍モル未満であると重合速度が大幅に低下するため好ましくなく。1.00倍モル以上であると重合速度が大きくなりすぎ、重合反応の制御が困難となるため好ましくない。また、4級アンモニウム塩の使用量は、通常一般式(1)で表される開始剤に対して0.001～1.0倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は0.003～5倍モルの範囲である。特に好ましくは0.01～2倍モルである。4級アンモニウム塩の使用量が一般式(1)で表される開始剤に対して0.001倍モル未満であると、分子量分布の制御が困難となるため好ましくない。1.00倍モル以上であると重合速度が大幅に低下するため好ましくない。また、重合反応は、生成する可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で行うことが好ましく、かかる溶媒としてはジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどが例示される。

【0020】

また、重合反応は、生成する可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を溶解する有機溶媒中で行うことが好ましい。中でも、誘電率が2～1.5である1種以上の有機溶媒が用いられることがよい。有機溶媒としてはカチオン重合を本質的に阻害しない化合物であれば、特に制約なく使用することができ、誘電率が2～1.5の範囲内となるように単独又は2種以

上を組み合わせて重合溶媒として使用されることがよい。有機溶媒として使用可能な化合物としては、塩化メチル、ジクロロメタン、n-ブロピルクロライド、n-ブチルクロライド、クロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロエチレン、ジクロロエチレン、クロロベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素；エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖式脂肪族炭化水素類；2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2, 3, 3-トリメチルベンタン、2, 2, 5-トリメチルヘキサン等の分岐式脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素類；石油留分を水添精製したパラフィン油等を挙げることができる。この中で、ジクロロエタン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-メチルプロパン、2-メチルブタン、メチルシクロヘキサン及びエチルシクロヘキサンが好ましい。重合性、溶解性のバランスと入手の容易さの観点からジクロロエタン、トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン及びエチルシクロヘキサンが更に好ましい。

【0021】

これらの化合物は、誘電率が2～15となることを考慮して単独又は2種以上を組み合わせて使用される。溶剤の使用量は、得られる重合体溶液の粘度や除熱の容易さを考慮して、通常、重合体の濃度が1～50wt%、好ましくは5～35wt%となるように決定される。誘電率が2未満であると重合活性が低くなるので好ましくなく、誘電率が15を越えると重合時にゲル化が起こりやすくなるので好ましくない。

【0022】

この重合では、芳香族ジビニル化合物を含む单量体成分の容積Aと有機溶媒の容積Bが0.1≤A/(A+B)≤0.95を満足することが必要である。单量体成分の容積分率が0.1未満であると、共重合体の製造効率が低くなり、工業的実施の点でコストの上昇を招き、好ましくない。また、0.95を越えると、製造時にゲル化を起こし易くなるので好ましくない。

【0023】

本発明の製造方法では、重合は20～120℃の温度範囲で行う。20℃未満で重合反応を行うと、生成した共重合体の耐熱性が低くなるので好ましくなく、また120℃を超えると、反応の選択性が低下するため、反応の制御が難しく、架橋による不溶性のゲルの生成がおこりやすくなるので好ましくない。

【0024】

重合反応停止後、共重合体を回収する方法は特に限定されず、例えば、スチームストリッピング法、賃溶媒での析出などの通常用いられる方法を用いればよい。

【0025】

本発明の製造方法で使用する原料の单量体成分は、20～100モル%のジビニル芳香族化合物(a)と必要により加えられる他の单量体成分(b)からなる。

本発明の製造方法で得られる多官能ビニル芳香族重合体が熱硬化することによって耐熱性を発現する際に、架橋成分として主要な役割を果たす構造単位を与える成分のジビニル芳香族化合物(a)としては、たとえば、m-ジビニルベンゼン、p-ジビニルベンゼン、1, 2-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、1, 3-ジビニルナフタレン、1, 8-ジビニルナフタレン、1, 4-ジビニルナフタレン、1, 5-ジビニルナフタレン、2, 3-ジビニルナフタレン、2, 7-ジビニルナフタレン、2, 6-ジビニルナフタレン、4, 4'-ジビニルビフェニル、4, 3'-ジビニルビフェニル、4, 2'-ジビニルビフェニル、3, 2'-ジビニルビフェニル、3, 3'-ジビニルビフェニル、2, 2'-ジビニルビフェニル、2, 4-ジビニルビフェニル、1, 2-ジビニル-3, 4-ジメチルベンゼン、1, 3-ジビニル-4, 5, 8-トリブチルナフタレン、2, 2'-ジビニル-4-エチル-4'-プロピル

ビフェニル等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0026】

ここで、(a)成分の好適な具体例としては、コスト及び得られたポリマーの耐熱性の点でジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)、ジビニルビフェニル(各異性体を含む)及びジビニルナフタレン(各異性体を含む)がある。より好ましくは、ジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)、ジビニルビフェニル(各異性体を含む)である。特に、ジビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)が最も好ましく用いられる。特に高度の耐熱性が要求される分野ではジビニルビフェニル(各異性体を含む)及びジビニルナフタレン(各異性体を含む)が好適に使用される。

【0027】

本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体の溶剤可溶性及び加工性を改善する目的で(b)成分としてエチルビニル芳香族化合物を添加することが有利である。エチルビニル芳香族化合物としては、o-エチルビニルベンゼン、m-エチルビニルベンゼン、p-エチルビニルベンゼン、2-ビニル-2'-エチルビフェニル、2-ビニル-3'-エチルビフェニル、2-ビニル-4'-エチルビフェニル、3-ビニル-2'-エチルビフェニル、3-ビニル-3'-エチルビフェニル、3-ビニル-4'-エチルビフェニル、4-ビニル-2'-エチルビフェニル、4-ビニル-3'-エチルビフェニル、4-ビニル-4'-エチルビフェニル、1-ビニル-2-エチルナフタレン、1-ビニル-3-エチルナフタレン、1-ビニル-4-エチルナフタレン、1-ビニル-5-エチルナフタレン、1-ビニル-6-エチルナフタレン、1-ビニル-7-エチルナフタレン、1-ビニル-8-エチルナフタレン、2-ビニル-1-エチルナフタレン、2-ビニル-3-エチルナフタレン、2-ビニル-4-エチルナフタレン、2-ビニル-5-エチルナフタレン、2-ビニル-6-エチルナフタレン、2-ビニル-7-エチルナフタレン、2-ビニル-8-エチルナフタレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これら成分から誘導される構造単位が多官能ビニル芳香族重合体中に導入されることによって、重合体のゲル化を防ぎ、溶媒への溶解性を高めることができるばかりではなく、多官能ビニル芳香族重合体の塗工時の加工性を改善することができる。好適な具体例としては、コスト、ゲル化防止及び得られたポリマーの耐熱性の点でエチルビニルベンゼン(m-及びp-異性体の両方)及びエチルビニルビフェニル(各異性体を含む)等を挙げることができる。

【0028】

本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体の分子量の調節あるいは他の樹脂との相溶性の改善といった目的のために(b)成分として添加される他の単量体はエチルビニル芳香族化合物に限らず、他のモノビニル芳香族化合物(以下、エチルビニル芳香族化合物以外の他の単量体を(c)成分ともいう)であることができる。かかる、他のモノビニル芳香族化合物としては、スチレン、エチルビニル芳香族化合物以外の核アルキル置換スチレン、エチルビニル芳香族化合物以外の核アルキル置換芳香族ビニル化合物、 α -アルキル置換スチレン、 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物、 β -アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、インデン誘導体及びアセナフチレン誘導体等を挙げることができる。

【0029】

核アルキル置換スチレンとしては例えば、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、o-n-ブチルスチレン、m-n-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、o-イソブチルスチレン、m-イソブチルスチレン、p-イソブチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-n-ペンチルスチレン、m-n-ペンチルスチレン、p-n-ペンチルスチレン、o-2-メチルブチルスチレン、m-2-メチルブチルスチレン、p-2-メチルブチルスチレン、o-3-メチルブチル2スチレン、m-3-メチルブチルスチレン、p-3-メチルブチルスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-t-ブチルスチ

レン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-n-ペンチルスチレン、m-n-ペンチルスチレン、p-n-ペンチルスチレン、o-2-メチルブチルスチレン、m-2-メチルブチルスチレン、p-2-メチルブチルスチレン、o-3-メチルブチルスチレン、m-3-メチルブチルスチレン、p-3-メチルブチルスチレン、o-t-ペンチルスチレン、m-t-ペンチルスチレン、p-t-ペンチルスチレン、o-n-ヘキシルスチレン、m-n-ヘキシルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、o-2-メチルペンチルスチレン、m-2-メチルペンチルスチレン、p-2-メチルペンチルスチレン、o-3-メチルペンチルスチレン、m-3-メチルペンチルスチレン、p-3-メチルペンチルスチレン、o-1-メチルペンチルスチレン、m-1-メチルペンチルスチレン、p-1-メチルペンチルスチレン、o-2,2-ジメチルブチルスチレン、m-2,2-ジメチルブチルスチレン、p-2,2-ジメチルブチルスチレン、o-2,3-ジメチルブチルスチレン、m-2,3-ジメチルブチルスチレン、p-2,3-ジメチルブチルスチレン、o-2,4-ジメチルブチルスチレン、m-2,4-ジメチルブチルスチレン、p-2,4-ジメチルブチルスチレン、o-3,3-ジメチルブチルスチレン、m-3,3-ジメチルブチルスチレン、p-3,3-ジメチルブチルスチレン、o-3,4-ジメチルブチルスチレン、m-3,4-ジメチルブチルスチレン、p-3,4-ジメチルブチルスチレン、o-4,4-ジメチルブチルスチレン、m-4,4-ジメチルブチルスチレン、p-4,4-ジメチルブチルスチレン、o-2-エチルブチルスチレン、m-2-エチルブチルスチレン、p-2-エチルブチルスチレン、o-1-エチルブチルスチレン、m-1-エチルブチルスチレン、p-1-エチルブチルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、o-シクロヘキシルスチレン、m-シクロヘキシルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、o-エトキシスチレン、m-エトキシスチレン、p-エトキシスチレン、o-プロポキシスチレン、m-プロポキシスチレン、p-プロポキシスチレン、o-n-ブトキシスチレン、m-n-ブトキシスチレン、p-n-ブトキシスチレン、o-イソブトキシスチレン、m-イソブトキシスチレン、p-イソブトキシスチレン、o-t-ブトキシスチレン、m-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-n-ペントキシスチレン、m-n-ペントキシスチレン、p-n-ペントキシスチレン、 α -メチル-o-ブトキシスチレン、 α -メチル-m-ブトキシスチレン、 α -メチル-p-ブトキシスチレン、o-t-ペントキシスチレン、m-t-ペントキシスチレン、p-t-ペントキシスチレン、o-n-ヘキソキシスチレン、m-n-ヘキソキシスチレン、p-n-ヘキソキシスチレン、 α -メチル-o-ペントキシスチレン、 α -メチル-m-ペントキシスチレン、 α -メチル-p-ペントキシスチレン、o-シクロヘキソキシスチレン、m-シクロヘキソキシスチレン、p-シクロヘキソキシスチレン、o-フェノキシスチレン、m-フェノキシスチレン、p-フェノキシスチレン等を用いることができるが、これらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0030】

芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-ビニルビフェニル、3-ビニルビフェニル、4-ビニルビフェニル、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等を用いることができる。

【0031】

核アルキル置換芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-ビニル-2' -プロピルビフェニル、2-ビニル-3' -プロピルビフェニル、2-ビニル-4' -プロピルビフェニル、3-ビニル-2' -プロピルビフェニル、3-ビニル-3' -プロピルビフェニル、3-ビニル-4' -プロピルビフェニル、4-ビニル-2' -プロピルビフェニル、4-ビニル-2' -プロピルビフェニル、4-ビニル-3' -プロピルビフェニル、4-ビニル-4' -プロピルビフェニル、1-ビニル-2-プロピルナフタレン、1-ビニル-3-プロピルナフタレン、1-ビニル-4-プロピルナフタレン、1-ビニル-5-プロピルナフタレン、1-ビニル-6-プロピルナフタレン、1-ビニル-7-プロピルナフタレン、1-ビニル-8-プロピルナフタレン、2-ビニル-1-プロピルナフタレン、2-ビニル-3-プロピルナフタレン、2-ビニル-4-プロピルナフタレン、2-ビニル-5-プロピルナフタレン、2-ビニル-6-プロピルナフタレン、2-ビニル-7-プロピルナフタレン、2-ビニル-8-プロピルナフタレン、等を用いることができる。

【0032】

また、 α -アルキル置換スチレンとしては、例えば、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -n-ブチルスチレン、 α -イソブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチル2スチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、 α -n-ペンチルスチレン、 α -2-メチルブチルスチレン、 α -3-メチルブチルスチレン、 α -t-ペンチルスチレン、 α -n-ヘキシルスチレン、 α -2-メチルペンチルスチレン、 α -3-メチルペンチルスチレン、 α -1-メチルペンチルスチレン、 α -2,2-ジメチルブチルスチレン、 α -2,3-ジメチルブチルスチレン、 α -2,4-ジメチルブチルスチレン、 α -3,3-ジメチルブチルスチレン、 α -3,4-ジメチルブチルスチレン、 α -4,4-ジメチルブチルスチレン、 α -2-エチルブチルスチレン、 α -1-エチルブチルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン、 α -シクロヘキシルスチレン等を用いることができる。 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物としては、例えば、2-イソプロペニルビフェニル、3-イソプロペニルビフェニル、4-イソプロペニルビフェニル、2-イソプロペニル-2'、-エチルビフェニル、2-イソプロペニル-3'、-エチルビフェニル、2-イソプロペニル-4'、-エチルビフェニル、3-イソプロペニル-2'、-イソプロペニルビフェニル、3-イソプロペニル-3'、-エチルビフェニル、3-イソプロペニル-4'、-エチルビフェニル、4-イソプロペニル-2'、-エチルビフェニル、4-ビニル-3'、-エチルビフェニル、4-イソプロペニル-4'、-エチルビフェニル、1-イソプロペニルナフタレン、2-イソプロペニルナフタレン、1-イソプロペニル-2-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-3-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-4-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-5-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-6-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-7-エチルナフタレン、1-イソプロペニル-8-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-1-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-3-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-4-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-5-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-6-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-7-エチルナフタレン、2-イソプロペニル-8-エチルナフタレン等を用いることができる。

【0033】

インデン誘導体としては、インデン、メチルインデン、エチルインデン、プロピルインデン、ブチルインデン、t-ブチルインデン、sec-ブチルインデン、n-ペンチルインデン、2-メチル-ブチルインデン、3-メチル-ブチルインデン、n-ヘキシルインデン、2-メチル-ペンチルインデン、3-メチル-ペンチルインデン、4-メチル-ペンチルインデン等のアルキル置換インデン等を用いることができる。又、メトキシインデン、エトキシインデン、ブトキシインデン、ブトキシインデン、t-ブトキシインデン、se c-ブトキシインデン、n-ペントキシインデン、2-メチル-ブトキシインデン、3-メチル-ブトキシインデン、n-ヘキソキシインデン、2-メチル-ペントキシインデン、3-メチル-ペントキシインデン、4-メチル-ペントキシインデン等のアルキコシインデン等を用いることができる。

【0034】

アセナフチレン誘導体としてはアセナフチレン類としては、例えば、アセナフチレン；1-メチルアセナフチレン、3-メチルアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、1-エチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン等のアルキルアセナフチレン類；1-クロロアセナフチレン、3-クロロアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、1-ブロモアセナフチレン、3-ブロモアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、5-ブロモアセナフチレン等のハロゲン化アセナフチレン類；1-フェニルアセナフチレン、3-フェニルアセナフチレン、4-フェニルアセナフチレン、5-フェニルアセナフチレン等のフェニルアセナフチレン類等が挙げられる。

【0035】

これらの他の単量体成分のモノビニル芳香族化合物はこれらに制限されるものではない。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これらの(c)成分のモ

ノビニル芳香族化合物の中で、共重合反応性が良好で、かつ、分子量分布の制御能が大きいという点で、スチレン、 α -アルキル置換スチレン、 α -アルキル置換芳香族ビニル化合物が好ましい。最も好適な具体例としては、コスト及び得られた重合体の耐熱性の点でスチレン、 α -メチルスチレン及び4-イソプロペニルビフェニルを挙げることができる。

【0036】

本発明の多官能ビニル芳香族共重合体では、(a) 成分としてのジビニル芳香族化合物は、他の単量体を含む合計に対して20～100モル%使用される。好ましくは30～99モル%以上である。更に好ましくは40～95モル%以上である。特に好ましくは50～85モル%以上である。ジビニル芳香族化合物(a)の含有量が20モル%未満であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

【0037】

また、他の単量体(b)成分としてエチルビニル芳香族化合物は単量体の合計に対して0～80モル%使用される。好ましくは1～70モル%である。更に好ましくは5～60モル%である。特に好ましくは15～50モル%である。エチルビニル芳香族化合物(b)の含有量が80モル%以上であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に、耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

【0038】

また、他の単量体(b)としてのエチルビニル芳香族化合物以外の(c)成分は、単量体の合計に対して40モル%未満使用される。好ましくは30モル%未満である。更に好ましくは25モル%未満である。特に、好ましくは20モル%未満である。この含有量が40モル%以上であると、生成した可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を硬化させた場合に、耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

【0039】

また、本発明の可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の製造方法では本発明の効果を損なわない範囲で、上記単量体成分の他に、(a)～(c)成分以外のトリビニル芳香族化合物やその他のジビニル化合物及びモノビニル化合物を添加することができる。トリビニル芳香族化合物の具体例としてはたとえば、1,2,4-トリビニルベンゼン、1,3,5-トリビニルベンゼン、1,2,4-トリイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリイソプロペニルベンゼン、1,3,5-トリビニルナフタレン、3,5,4'-トリビニルビフェニル等を挙げることができる。また、その他のジビニル化合物としては、ブタジエン、イソプレンなどのジェン化合物を挙げができる。その他のモノビニル化合物としてはアルキルビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル、イソブテン、ジイソブチレン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。これらの単量体は単量体の総量に対して30モル%未満の範囲内で使用される。

【0040】

本発明の製造方法で合成される多官能ビニル芳香族重合体中では上記式(a1)及び(a2)で表されるジビニル芳香族化合物由来のビニル基を含有する構造単位のモル分率(a1)/[(a1)+(a2)]が ≥ 0.5 を満足する重合体が得られる。好ましくはモル分率が0.7以上であり、特に好ましくは0.9以上である。上記モル分率が0.5以上であることによって、熱硬化性に富み、硬化後の耐熱性及び機械的特性に優れた成形品を得ることができる。

【0041】

また、本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体ではその主鎖骨格中に上記一般式(2)で表されるインダン構造を有してもよい。インダン構造単位の含有量は0～20モル%の範囲であることがよい。

【0042】

一般式(2)で表されるインダン構造は本発明の共重合体の耐熱性と溶剤への可溶性を更に高める構造単位であり、本発明の製造方法により多官能ビニル芳香族重合体を製造す

る際、本発明に記載の特定の溶媒、触媒、温度等の製造条件下で製造を行うことにより、成長ポリマー鎖末端の活性点がジビニル芳香族化合物及びモノビニル芳香族化合物由來の構造単位の芳香族環を攻撃することにより生成するものである。インダン構造は全ての单量体の構造単位に対して0.01モル%以上存在することが好ましく。より好ましくは0.1モル%以上であり、更に好ましくは1モル%以上である。特に好ましくは3モル%以上である。最も好ましくは5モル%以上である。本発明の多官能ビニル芳香族共重合体の主鎖骨格中に上記インダン構造が存在しないと、耐熱性と溶剤への可溶性が不足するので好ましくない。

【0043】

本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体の数平均分子量 M_n （ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて得られる標準ポリスチレン換算による。）は、300～100000が好ましい。より好ましくは400～50000である。最も好ましくは500～20000である。 M_n が300未満であると可溶性多官能ビニル芳香族重合体の粘度が低すぎるため、厚膜の形成が困難になるなど、加工性が低下するので好ましくない。また、 M_n が100000以上あると、ゲルが生成しやすくなり、フィルム等に成形した場合、外観の低下を招くので好ましくない。

【0044】

また、本発明の製造方法によって得られる多官能ビニル芳香族重合体は M_n と重量平均分子量 M_w より求められる分子量分布(M_w/M_n)の値は10.0以下であることがよい。好ましくは、5.0以下である。特に好ましくは3.5以下である。最も好ましくは2.5以下である。 M_w/M_n が10.0を越えると、可溶性多官能ビニル芳香族重合体の加工特性の悪化、ゲルの発生といった問題点を生ずるので好ましくない。

【0045】

更に、本発明の製造方法により得られる可溶性多官能ビニル芳香族重合体の金属イオン含有量は各金属イオンについて1ppm以下であることが好ましい。より好ましくは、0.1ppm以下である。金属イオン含有量が1ppm以上あると、重合体の電気的特性が悪化するので好ましくない。

【0046】

本発明の製造方法で得られる可溶性多官能ビニル芳香族共重合体は、成形材、シート又はフィルムに加工することができ、低誘電率、低吸水率、高耐熱性等の特性を満足できる半導体関連材料又は光学用材料、更には、塗料、感光性材料、接着剤、汚水処理剤、重金属捕集剤、イオン交換樹脂、帯電防止剤、酸化防止剤、防曇剤、防錆剤、防染剤、殺菌剤、防虫剤、医用材料、凝集剤、界面活性剤、潤滑剤、固体燃料用バインダー、導電処理剤等への適用が可能である。

【0047】

更に光学用部品としては、CD用ピックアップレンズ、DVD用ピックアップレンズ、Fax用レンズ、LBP用レンズ、オリゴンミラー、プリズム等が挙げられる。

【発明の効果】

【0048】

本発明により、分子量分布が制御された可溶性多官能ビニル芳香族重合体の高効率に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0049】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらにより制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。また、実施例中の軟化温度等の測定は以下に示す方法により試料調製及び測定を行った。

【0050】

1) ポリマーの分子量及び分子量分布

可溶性多官能ビニル芳香族共重合体の分子量及び分子量分布測定はGPC（東ソー製、HLC-8120GPC）を使用し、溶媒：テトラヒドロフラン（THF）、流量：1.

0 m l / m i n 、カラム温度：40°Cで行った。共重合体の分子量は単分散ポリスチレンによる検量線を用い、ポリスチレン換算分子量として測定を行った。

【0051】

2) ポリマーの構造

日本電子製JNM-LA600型核磁気共鳴分光装置を用い、¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により決定した。溶媒としてテトラクロロエタン-d₂を使用した。NMR測定溶媒であるテトラクロロエタン-d₂の共鳴線を内部標準として使用した。

【0052】

3) ガラス転移温度 (T_g) 及び軟化温度測定の試料調製及び測定

重合体組成物溶液をガラス基板に乾燥後の厚さが、20 μmになるように均一に塗布した後、ホットプレートを用いて、90°Cで30分間加熱し、乾燥させた。得られたガラス基板上の樹脂膜はガラス基板と共に、TMA（熱機械分析装置）測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度10°C/分で220°Cまで昇温し、更に、220°Cで20分間加熱処理することにより、残存する溶媒を除去した。ガラス基板を室温まで放冷した後、TMA測定装置中の試料に分析用プローブを接触させ、窒素気流下、昇温速度10°C/分で30°Cから360°Cまでスキャンさせることにより測定を行い、接線法により軟化温度を求めた。サンプルの耐熱性により、プローブが樹脂膜を貫通せず、膜厚よりも小さなプローブ侵入量を示さない場合には、軟化温度の他に、プローブが侵入した温度と膜厚に対する侵入量を百分率で表示した。

【0053】

4) 热分解温度及び炭化歩留りの測定

多分岐重合体及び多分岐ブロック共重合体の热分解温度及び炭化歩留りの測定は、試料をTGA（熱天秤）測定装置にセットし、窒素気流下、昇温速度10°C/分で30°Cから650°Cまでスキャンさせることにより測定を行い、接線法により热分解温度を求めた。また、550°Cにおける試料残量を炭化歩留りとして求めた。

【実施例1】

【0054】

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.8m l)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.2m l)、1-クロロエチルベンゼン(3.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.634mmol/m l)4.7m l、n-テトラブチルアンモニウム・クロリド(0.225mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.035mmol/m l)6.5m l、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50m lを100m lのフラスコ内に投入し、70°Cで0.15mmolのSnCl₄のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/m l)2.2m lを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバブルリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体A6.74g(収率:61.4wt%)を得た。重合活性は44.9(gポリマー/mm²Sn·hr)であった。

【0055】

得られた共重合体AのM_wは7670、M_nは3680、M_w/M_nは2.1であった。¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体A-1はジビニルベンゼン由来の構造単位を51モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を49モル%含有していた。また、共重合体Aにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての单量体の構造単位の合計に対して7.5モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.99であった。また、TMA測定の結果、T_gは291°C、軟化温度は300°C以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は417°C、炭化歩留りは28%であった。

共重合体Aはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体Aのキャストフィルムは疊りのない透明なフィルムであった。

【実施例2】

【0056】

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、1-クロロエチルベンゼン(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.634mmol/ml)6.3ml、n-テトラブチルアンモニウム・プロミド(0.15mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.15mmolのSnCl₄のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバーリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体B 5.46g(収率:49.8wt%)を得た。重合活性は49.8(gポリマー/mmolSn·hr)であった。

【0057】

得られた共重合体BのM_wは4180、M_nは2560、M_w/M_nは1.6であった。¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体Bはジビニルベンゼン由来の構造単位を52モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を48モル%含有していた。また、共重合体Bにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての单量体の構造単位の合計に対して7.5モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.99であった。また、TMA測定の結果、T_gは287℃、軟化温度は300℃以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は413℃、炭化歩留りは26%であった。

共重合体Bはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体Bのキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

【実施例3】

【0058】

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、1-ブロモエチルベンゼン(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.573mmol/ml)7.0ml、n-テトラブチルアンモニウム・プロミド(0.15mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.15mmolのSnCl₄のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバーリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体C 4.64g(収率:42.3wt%)を得た。重合活性は42.3(gポリマー/mmolSn·hr)であった。

【0059】

得られた共重合体CのM_wは5830、M_nは2670、M_w/M_nは2.2であった。¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体Cはジビニルベンゼン由来の構造単位を53モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を47モル%含有していた。また、共重合体Cにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての单量体の構造単位の合計に対して6.2モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.99であった。また、TMA測定の結果、T_gは284℃、軟化温度は300℃以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は411℃、炭化歩留りは27%であった。

共重合体Cはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体Cのキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

【実施例4】

【0060】

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、tert-ブチルプロミド(4.0mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.461mmol/ml)8.7ml、n-テトラブチルアンモニウム・プロミド(0.17mmol)のジクロロエタン溶液(濃度:0.135mmol/ml)1.1ml、及びジクロロエタン(誘電率:10.3)50mlを100mlのフラスコ内に投入し、70℃で0.15mmolのSnCl₄のジクロロエタン溶液(濃度:0.068mmol/ml)1.5mlを添加し、1時間反応させた。重合反応を窒素でバーリングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体D 2.99g(収率:27.3wt%)を得た。重合活性は27.3(gポリマー/mmolSn·hr)であった。

【0061】

得られた共重合体DのM_wは4380、M_nは2450、M_w/M_nは1.8であった。¹³C-NMR及び¹H-NMR分析により、共重合体Dはジビニルベンゼン由来の構造単位を55モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を45モル%含有していた。また、共重合体Dにはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての単量体の構造単位の合計に対して7.2モル%存在していた。更に、前記一般式(a1)及び(a2)で表される構造単位の総量に占める一般式(a1)で表される構造単位のモル分率は0.98であった。また、TMA測定の結果、T_gは283℃、軟化温度は300℃以上であった。TGA測定の結果、熱分解温度は415℃、炭化歩留りは25%であった。

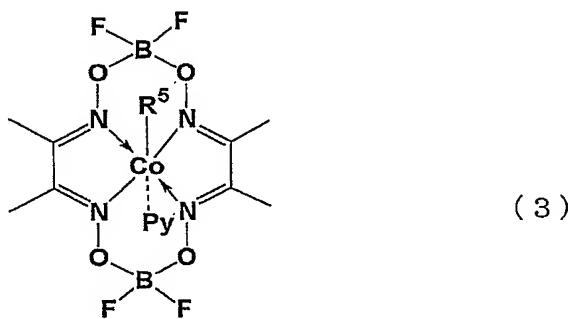
共重合体Dはトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体Dのキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

【0062】

比較例1

ジビニルベンゼン0.0481モル(6.84ml)、エチルビニルベンゼン0.0362モル(5.16ml)、下記式(3)

【化4】



(式中、R⁵はイソプロピル基、Pyはピリジル基を示す)で表されるコバルト系連鎖移動触媒12.0mg及びテトラヒドロフラン150mlを300mlのフラスコ内に投入し、50℃で50.0mgの2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を添加し、72時間反応させた。室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体R 3.15g(収率:28.7wt%)を得た。重合活性は0.15(gポリマー/mmolAIBN·hr)であった。

【0063】

得られた共重合体Rはゲルを含んでいたのでTHFに可溶成分のみのM_wは94600、M

n は 12800、 M_w/M_n は 7.4 であった。 $^{13}C-NMR$ 及び ^1H-NMR 分析により求められる共重合体 R はジビニルベンゼン由来の構造単位を 58 モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を 42 モル% 含有していた。また、共重合体 R にはインダン構造は存在していなかった。更に、式 (a1) と式 (a2) の合計に対する (a1) で表される構造単位のモル分率は 0.25 であった。また、TMA 測定の結果、 T_g : 262°C、軟化温度は 300°C 以上であった。TGA 測定の結果、熱分解温度は 375°C、炭化歩留りは 12% であった。

共重合体 R はトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムで、ゲルの生成が認められ、溶剤に対して部分的な可溶性を示すに留まった。また、このキャストフィルムはやや曇りのある透明なフィルムであった。

【0064】

比較例 2

ジビニルベンゼン 0.057 モル (8.1 ml)、エチルビニルベンゼン 0.043 モル (6.1 ml)、1-クロロエチルベンゼン (0.315 mmol) のジクロロエタン溶液 (濃度: 0.063 mmol/ml) 5.0 ml、及びジクロロエタン (誘電率: 1.0.3) 5.0 ml を 100 ml のフラスコ内に投入し、70°C で 0.05 mmol の $SnCl_4$ のジクロロエタン溶液 (濃度: 0.068 mmol/ml) 0.73 ml を添加し、20 分間反応させた。重合反応を窒素でバーピングを行った少量のメタノールで停止させた後、室温で反応混合液を大量のメタノールに投入し、重合体を析出させた。得られた重合体をメタノールで洗浄し、濾別、乾燥、秤量して、共重合体 S 7.59 g (収率: 58.3 wt %) を得た。重合活性は 456 (gポリマー/mmolSn · hr) であった。

【0065】

得られた共重合体 S の M_w は 548000、 M_n は 14000、 M_w/M_n は 39.1 であった。 $^{13}C-NMR$ 及び ^1H-NMR 分析により、共重合体 -1 はジビニルベンゼン由来の構造単位を 53 モル%、エチルビニルベンゼン由来の構造単位を 47 モル% 含有していた。また、共重合体 A にはインダン構造が存在していることがわかった。インダン構造は全ての単量体の構造単位に対して 0.7 モル% 存在していた。更に、前記一般式 (a1) 及び (a2) で表される構造単位の総量に占める一般式 (a1) で表される構造単位のモル分率は 0.99 であった。また、TMA 測定の結果、 T_g は 292°C、軟化温度は 300°C 以上であった。TGA 測定の結果、熱分解温度は 414°C、炭化歩留りは 28% であった。

共重合体 S はトルエン、キシレン、THF、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムに可溶であり、ゲルの生成は認められなかった。また、共重合体 A のキャストフィルムは曇りのない透明なフィルムであった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐熱分解性、溶剤可溶性及び加工性が改善された可溶性多官能ビニル芳香族共重合体を得る。

【解決手段】 4級アンモニウム塩の存在下で、ルイス酸触媒及び下記一般式（1）

【化1】



（式中、R¹は水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示し、R²はp価の芳香族炭化水素基又は脂肪族炭化水素基を示し、Zはハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシル基又はアシルオキシル基をし、pは1～6の整数を示す。一分子中に、複数のR¹及びZがある場合、それぞれは同一であって、異なってもよい）で表される開始剤により、ジビニル芳香族化合物（a）を20～100モル%含有してなる単量体成分を20～120℃の温度でカチオン重合させる。

【選択図】 なし

特願 2004-024154

出願人履歴情報

識別番号

[000006644]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1999年 8月17日

住所変更

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

新日鐵化学株式会社